

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 8 6 1 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 8 6 1 4]

出 願 人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 1 6 0 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 J0094017

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 51/00

【発明の名称】 膜形成方法

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 奥山 智幸

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100110364

【弁理士】

【氏名又は名称】 実広 信哉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9910485

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 膜形成方法

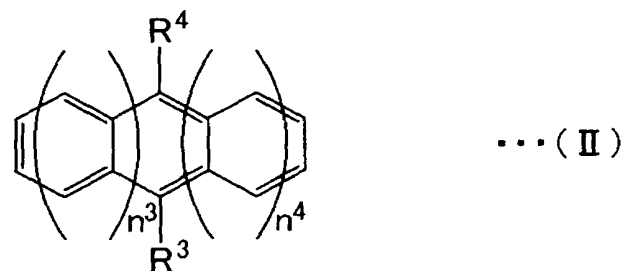
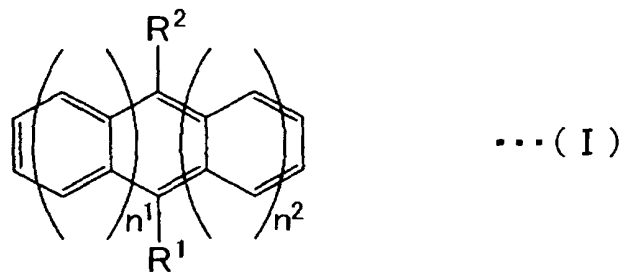
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表される第 1 の化合物および下記一般式 (I) で表される第 2 の化合物に、光および／または熱を与えて、前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物とが環化付加してなる環化体を生成する工程と、

前記環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む液体層を基材上に設ける工程と、

該液体層に対して光および／または熱を与えて前記第 1 の化合物および前記第 2 の化合物を含む固体を生成する工程を有することを特徴とする膜形成方法。

【化 1】

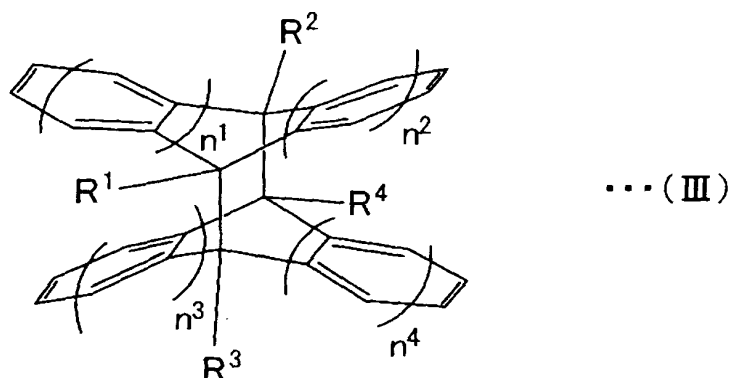


(式中、R¹、R²、R³、およびR⁴は、同一または異なって、原子数1以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。n¹、n²、n³、n⁴はそれぞれ0

以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。
)

【請求項 2】 前記環化体が下記一般式 (III) で表されることを特徴とする
請求項 1 記載の膜形成方法。

【化 2】



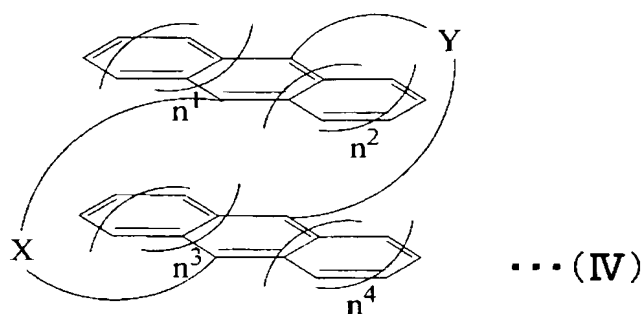
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数 1 以上 18 以下で構成され、下記 A 群から選択される原子または部位を 1 つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A 群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。
)

【請求項 3】 下記一般式 (IV) で表される第 4 の化合物に、光および／または熱を与えて、前記第 4 の化合物が持つ二種類の芳香族部位が分子内環化付加してなる環化体を生成する工程と、

前記環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む液体層を基材上に設ける工程と、

該液体層に対して光および／または熱を与えて前記第 4 の化合物を含有する固体を生成する工程を有することを特徴とする膜形成方法。

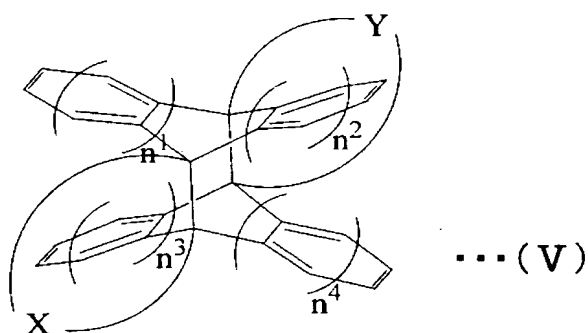
【化3】



(式中、XおよびYは、同一または異なって、原子数2以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。)

【請求項4】前記環化体が下記一般式(V)で表されることを特徴とする請求項3記載の膜形成方法。

【化4】

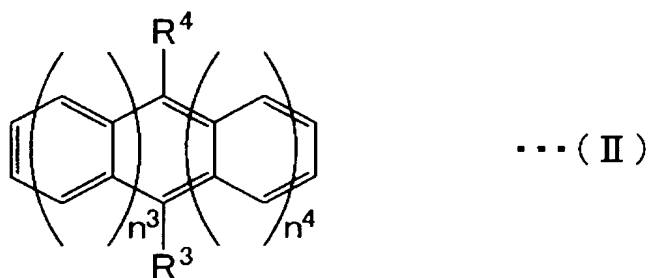
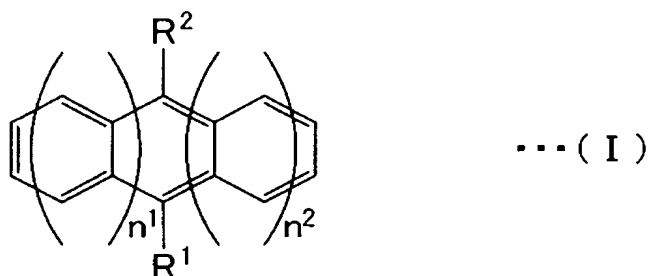


(式中、XおよびYは、同一または異なって、原子数2以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および

酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

【請求項 5】 下記一般式 (I) で表される第 1 の化合物、下記一般式 (II) で表される第 2 の化合物、および溶剤を含む原料液。

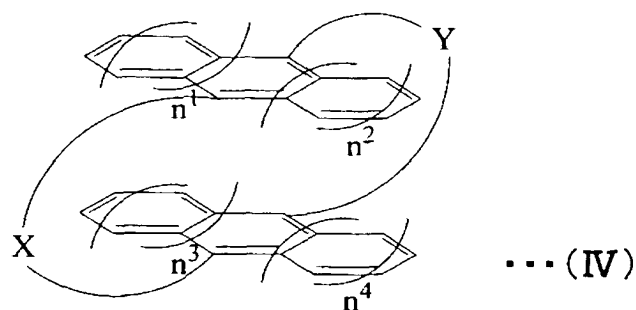
【化 5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数 1 以上 18 以下で構成され、下記 A 群から選択される原子または部位を 1 つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A 群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

【請求項 6】 下記一般式 (IV) で表される第 4 の化合物、および溶剤を含む原料液。

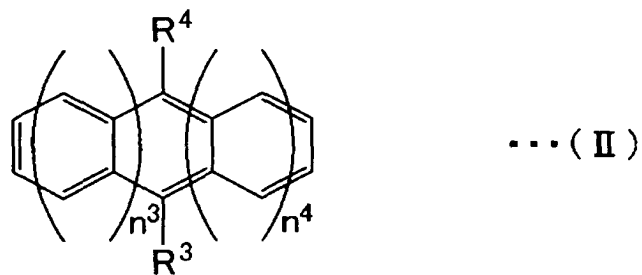
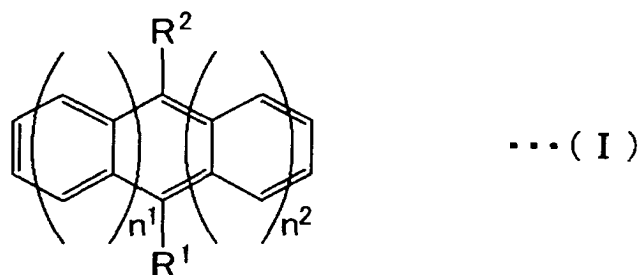
【化 6】



(式中、XおよびYは、同一または異なって、原子数2以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。)

【請求項7】 下記一般式 (I) で表される第1の化合物と下記一般式 (II) で表される第2の化合物とが環化付加してなる環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む溶液。

【化 7】

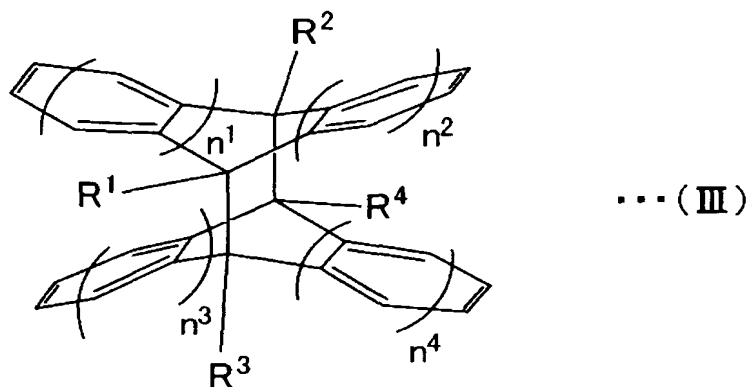


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数1以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。

)

【請求項8】前記環化体が下記一般式(III)で表されることを特徴とする請求項7記載の溶液。

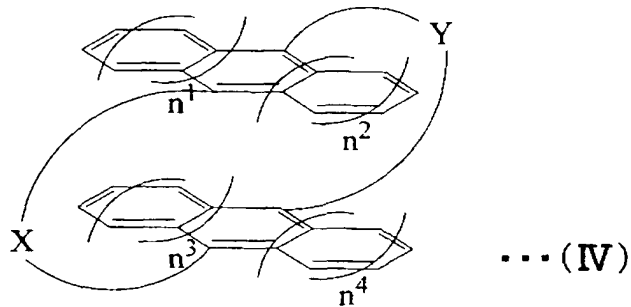
【化8】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数1以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。)

【請求項9】下記一般式(IV)で表される第4の化合物が分子内環化付加してなる環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む溶液。

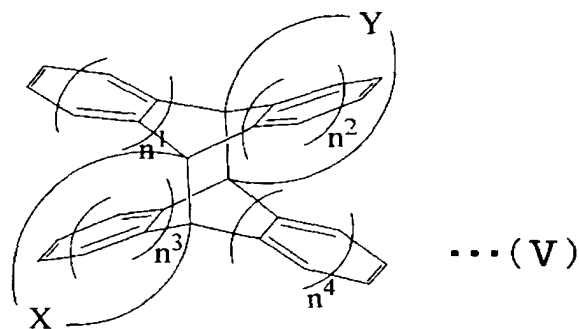
【化 9】



(式中、XおよびYは、同一または異なって、原子数2以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。)

【請求項10】前記環化体が下記一般式(V)で表されることを特徴とする請求項9記載の溶液。

【化 10】

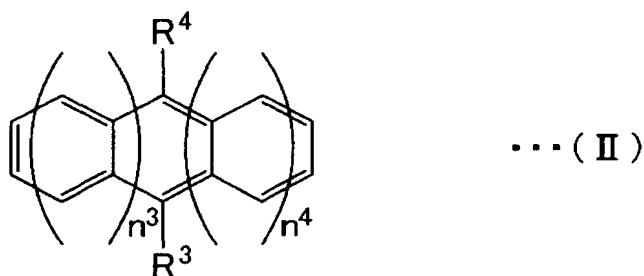
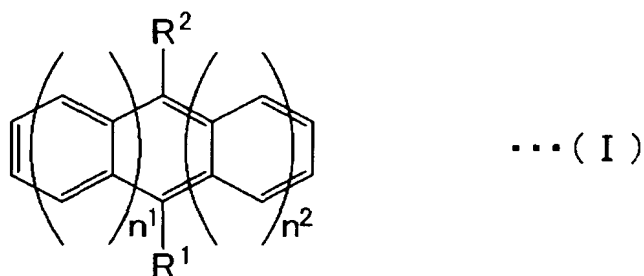


(式中、XおよびYは、同一または異なって、原子数2以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、

$n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

【請求項 1 1】 下記一般式 (I) で表される第 1 の化合物と下記一般式 (II) で表される第 2 の化合物とが、光および／または熱の作用によって環化付加してなる環化体。

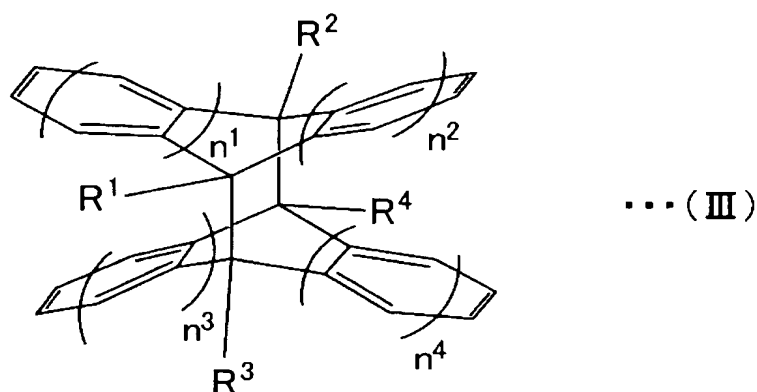
【化 1 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数 1 以上 18 以下で構成され、下記 A 群から選択される原子または部位を 1 つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A 群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

【請求項 1 2】 下記一般式 (III) で表される環化体。

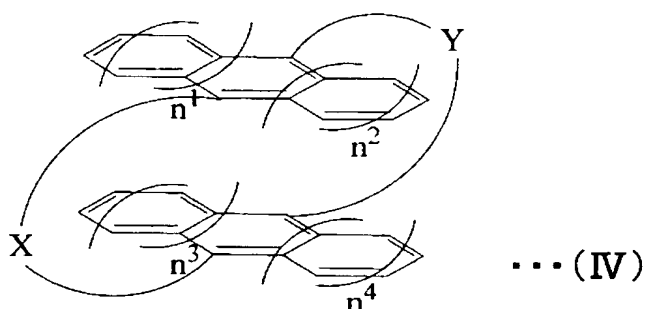
【化12】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数1以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。)

【請求項13】 下記一般式 (IV) で表される第4の化合物が、光および／または熱の作用によって分子内環化付加してなる環化体。

【化13】

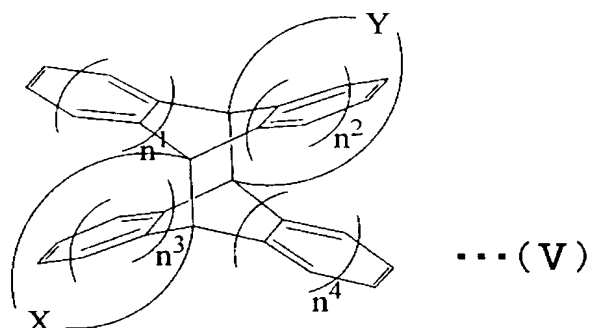


(式中、XおよびYは、同一または異なって、原子数2以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカ

ン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

【請求項 14】 下記一般式 (V) で表される環化体。

【化 14】



(式中、X および Y は、同一または異なって、原子数 2 以上 18 以下で構成され、下記 A 群から選択される原子または部位を 1 つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A 群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

【請求項 15】 請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の膜形成方法を用いた有機半導体膜の形成方法。

【請求項 16】 請求項 15 記載の有機半導体膜の形成方法を用いた半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アセン系化合物の環化体を用いた膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、有機半導体材料としてペンタセンに代表されるアセン系化合物が注目されている。

アセン系化合物は、ベンゼン核が直線状に縮環した構造を有する多環式化合物であり、2環式のナフタレンおよび3環式のアントラセンなど、環の数が少ないものは溶剤に可溶である。

一方、半導体材料としての特性の点からは、環の数が多いいアセン系化合物が好ましいとされているが、4環以上のアセン系化合物は溶剤に対しての溶解性が低いことから液相プロセスによる成膜が難しいという問題があった。

【0003】**【非特許文献1】**

エー・アール・ブラウン (A. R. Arown) 他、
ジェイ アプライド フィジックス (J. Appl. Phys.)、
第79巻、第4号、1996年2月15日、p. 2136-2138

【0004】

例えば、上記非特許文献1には、ペンタセンにテトラクロロベンゼンを[4+2]環化付加させた化合物が溶剤に可溶であり、これを用いてスピンコート法により成膜する方法が記載されている。

しかしながらこの方法では、成膜後に加熱してテトラクロロベンゼンを除去する必要があった。

これに対し、加熱により留去する分子をアセン系分子に組み込まずに、特に環と環の積層構造を形成し得るアセン系分子のみから成り、溶解性を有する分子を生成できれば、分子の積層構造の形成が容易となり、半導体特性の飛躍的な向上が期待できる。

【0005】

ここで、本明細書において、下記反応式(1)で表される環化付加反応を[4+4]環化付加反応と言い、該反応によって生成される環化体を[4+4]環化体と言う。また、下記反応式(2)で表される環化付加反応を[4+2]環化付加反応と言い、該反応によって生成される環化体を[4+2]環化体と言う。

【0006】

【化15】

反応式(1):



反応式(2):



【0007】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、アセン系化合物を含有する膜を液相プロセスで形成できるようにした膜形成方法、これに用いられる原料液、溶液、および環化体、ならびに該膜形成方法を用いた有機半導体膜の形成方法および半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

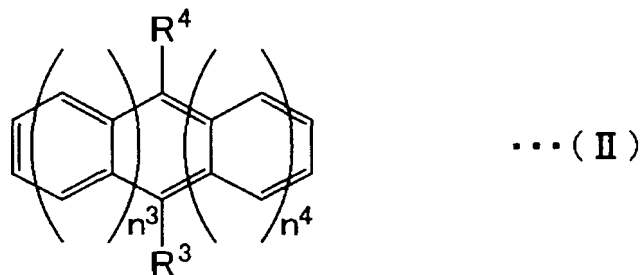
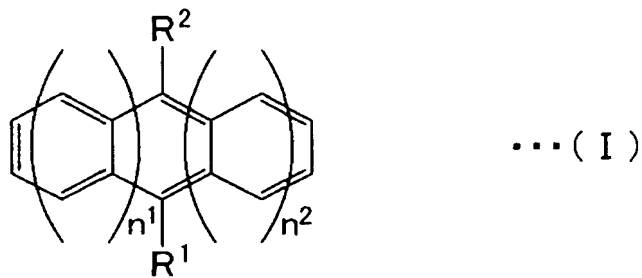
【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明の第1の膜形成方法は、下記一般式(I)で表される第1の化合物および下記一般式(II)で表される第2の化合物に、光および／または熱を与えて、前記第1の化合物と前記第2の化合物とが環化付加してなる環化体を生成する工程と、前記環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む液体層を基材上に設ける工程と、該液体層に対して光および／または熱を与えて前記第1の化合物および前記第2の化合物を含有する固体を生成する工程を有することを特徴とする。

【0009】

【化16】



【0010】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、同一または異なって、原子数1以上18以下で構成され、下記A群から選択される原子または部位を1つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。)

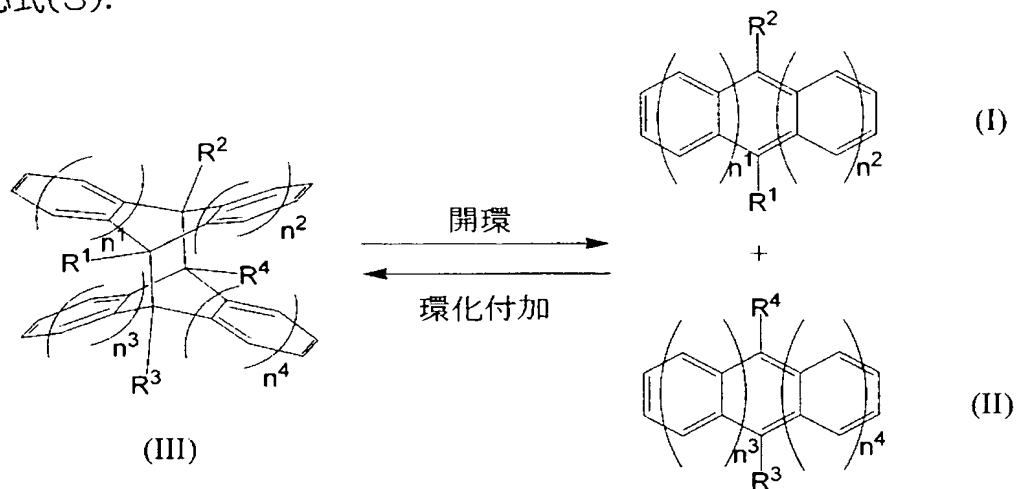
【0011】

前記一般式(I)で表される第1の化合物および前記一般式(II)で表される第2の化合物に光および／または熱を与えると、下記反応式(3)で表される[4+4]環化付加反応または下記反応式(4)で表される[4+2]環化付加反応を生じて、それぞれ一般式(III)で表される[4+4]環化体および一般式(VI)で表される[4+2]環化体を生成する。前記第1の化合物および第2の化合物に光を作用させると[4+4]環化付加反応を生じ、熱を作用させると[4+2]環化付加反応を生じる。光および熱を作用させると[4+4]環化体と[4+2]環化体の混合物が得られる。

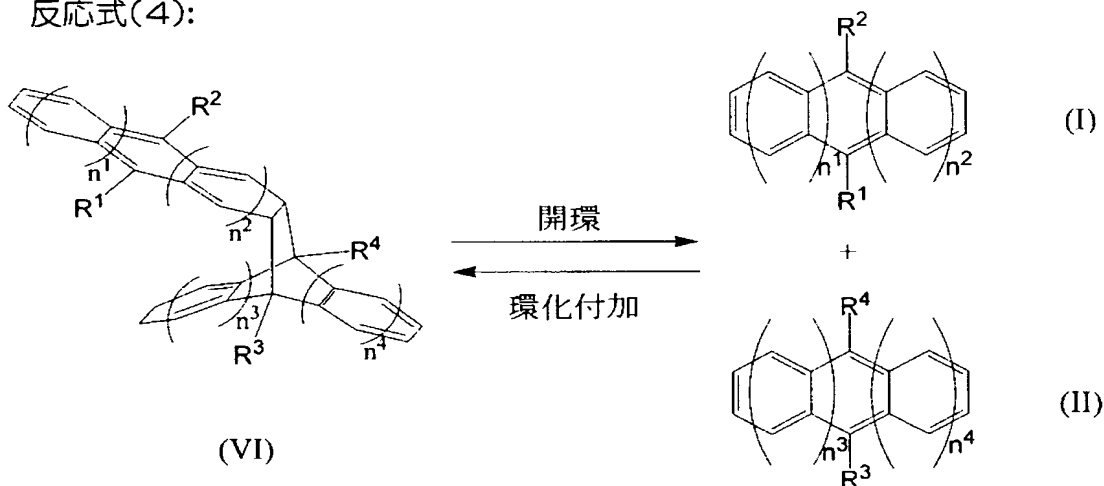
【0012】

【化17】

反応式(3):



反応式(4):



【0013】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 は前記一般式(I)および一般式(II)と同じであり、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。)

【0014】

一般式(III)で表される[4+4]環化体および一般式(VI)で表される[4+2]環化体はいずれも溶剤に可溶であり、光および／または熱的作用により下記反応式(3)、(4)に示される開環反応を生じて、前記第1の化合物と前

記第2の化合物を生成する。

第1の化合物および第2の化合物の少なくとも一方はベンゼン核が3つ以上直線状に縮環したアセン系化合物であり、これによって半導体特性が発現される。

第1の化合物と第2の化合物とが同じであってもよい。

【0015】

したがって、前記第1の化合物および第2の化合物に光および／または熱を与えて、溶剤に可溶な環化体を生成し、この環化体を溶剤に溶解させた溶液を用いて基材上に液体層を設けた後、該液体層に対して光および／または熱を与えて開環反応させるとともに、溶剤を除去することにより、半導体特性を有するアセン系化合物を含む固体層が得られる。

よって、本発明の膜形成方法によれば、半導体特性を有するアセン系化合物を含む膜を液相プロセスで形成することができる。

また、本発明の膜形成方法は、膜形成に不要な化合物を用いずに成膜することができるので、膜に不純物が含まれるのを防止して高純度の有機半導体層を形成することができる。

また、成膜後に留去することが必要な分子を組み込むことなく、環と環の積層構造を形成し得るアセン系分子のみから成る溶解性の分子を経由させてアセン系化合物の固体層を形成することができるので、分子の積層構造の形成が容易となり、これにより半導体特性を飛躍的に向上させることができる。

【0016】

本発明の方法により形成された膜は、前記第1の化合物および第2の化合物を含んでおり、これらは光および／または熱の作用により環化付加反応を生じて、溶剤に可溶な環化体となるので、膜に対して部分的に光および／または熱を作用させれば、その部分を選択的に溶剤に可溶とすることができる。したがって、このことを利用して膜のパターニングを行うことが可能である。

特に、第1の化合物および第2の化合物が溶剤に不溶である場合には、形成された膜が溶剤に溶解し難いので、この上に他の膜を、溶剤を用いた液相プロセスで容易に形成することができる。

【0017】

本発明の膜形成方法において、前記一般式 (III) で表される [4 + 4] 環化体および前記一般式 (VI) で表される [4 + 2] 環化体のいずれも用いることができるが、前記一般式 (III) で表される [4 + 4] 環化体を用いた方が、膜の配向性が良くなるので好ましい。これは環化体の分子構造の違いによるものと考えられる。

【0018】

また、本発明は、前記第 1 の化合物、前記第 2 の化合物、および溶剤を含む原料液を提供する。

この原料液は、これに光および／または熱を与えることによって、溶剤中に前記第 1 の化合物および前記第 2 の化合物が環化付加した環化体を含む溶液を容易に調製することができる。そして該溶液は、これに光および／または熱を与えることと前記第 1 の化合物および前記第 2 の化合物を生成することができるので、前記第 1 の化合物および前記第 2 の化合物を含む膜を、液相プロセスで形成するのに有用である。

本発明の原料液は、第 1、第 2 の化合物として有機半導体材料を好適に用いることができ、有機半導体材料からなる膜を液相プロセスによって成膜するのに有用である。したがって、溶剤に不溶な有機半導体材料であっても、これを含む膜を液相プロセスで形成することができる。

【0019】

また、本発明は前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物とが環化付加してなる環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む溶液を提供する。

この溶液は、基材上にスピコート法やインクジェット法等によって塗布可能である。またこの溶液に溶解されている環化体は、光および／または熱を与えることによって、第 1 の化合物および前記第 2 の化合物を生成するので、該第 1 の化合物および第 2 の化合物を含む膜を、液相プロセスで形成するのに有用である。

本発明の溶液は、第 1、第 2 の化合物として有機半導体材料を好適に用いることができ、有機半導体材料からなる膜を、液相プロセスによって成膜するのに有用である。

【0020】

本発明の溶液において、前記一般式 (III) で表される [4 + 4] 環化体および前記一般式 (VI) で表される [4 + 2] 環化体のいずれも用いることができるが、前記一般式 (III) で表される [4 + 4] 環化体を用いた方が、膜の配向性が良くなるので好ましい。

【0021】

また、本発明は前記第 1 の化合物と前記第 2 の化合物とが、光および／または熱の作用によって環化付加してなる環化体を提供する。

この環化体は溶剤に可溶であり、光および／または熱の作用によりアセン系化合物に戻るため、該環化体を經由させることにより、溶剤に不溶のアセン系化合物であっても、液相プロセスで成膜することができる。

特に、半導体材料として好ましい特性を有するアセン系化合物は、環の数が多く、溶剤に対する溶解性が低いことから、そのような環の数の多いアセン系化合物を環化付加反応させて得られる環化体を用いることにより、優れた半導体特性を有する有機半導体材料からなる膜を、液相プロセスによって成膜することができる。

特に、前記一般式 (III) で表される [4 + 4] 環化体は、配向性が良好な膜を形成するうえで好ましい。

【0022】

本発明は、また、本発明の膜形成方法を用いた有機半導体膜の形成方法を提供する。

前記第 1 の化合物および第 2 の化合物の少なくとも一方として、有機半導体特性を有するアセン化合物を用いることにより、有機半導体膜を液相プロセスで形成することができる。かかる有機半導体膜の形成方法は半導体装置の製造において有用である。

本発明はまた、本発明の有機半導体膜の形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

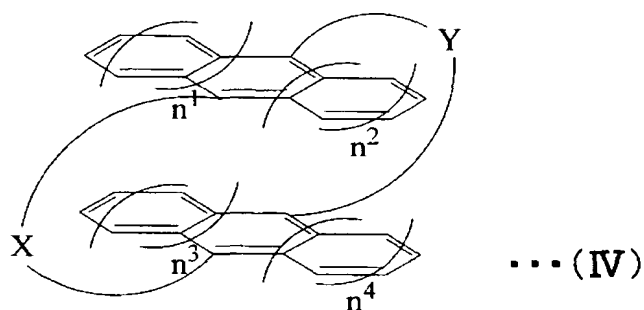
【0023】

また、前記課題を解決するために、本発明の第 2 の膜形成方法は、下記一般式

(IV) で表される第 4 の化合物に、光および／または熱を与えて、前記第 4 の化合物が持つ二種類の芳香族部位が分子内環化付加してなる環化体を生成する工程と、前記環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む液体層を基材上に設ける工程と、該液体層に対して光および／または熱を与えて前記第 4 の化合物を含有する固体を生成する工程を有することを特徴とする。

【0024】

【化 18】



【0025】

(式中、X および Y は、同一または異なって、原子数 2 以上 18 以下で構成され、下記 A 群から選択される原子または部位を 1 つ以上有しており、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。A 群は、水素原子、ハロゲン原子、アルカン部位、アルケン部位、エーテル部位、アセタール部位、カルボニル部位、アミノ部位、アミド部位、エステル部位、炭酸エステル部位、イミド部位、および酸無水物部位からなる。 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が 2 以上である。)

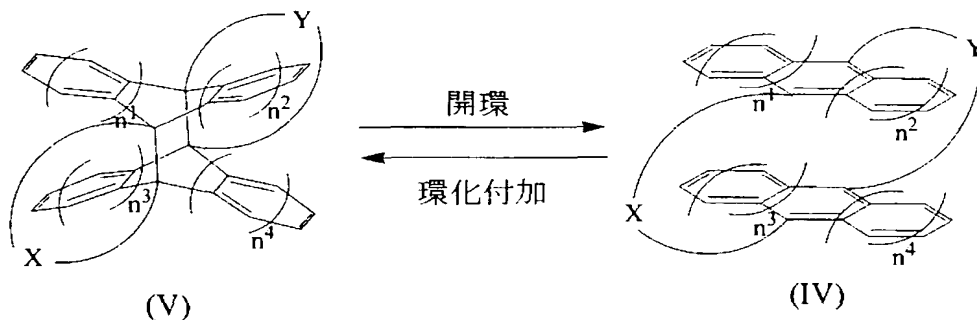
【0026】

前記一般式 (IV) で表される第 4 の化合物に光および／または熱を与えると、下記反応式 (5) で表される [4 + 4] 環化付加反応または下記反応式 (6) で表される [4 + 2] 環化付加反応を生じて、それぞれ一般式 (V) で表される [4 + 4] 環化体および一般式 (VII) で表される [4 + 2] 環化体を生成する。前記第 4 の化合物に光を作用させると [4 + 4] 環化付加反応を生じ、熱を作用させると [4 + 2] 環化付加反応を生じる。光および熱を作用させると [4 + 4] 環化体と [4 + 2] 環化体の混合物が得られる。

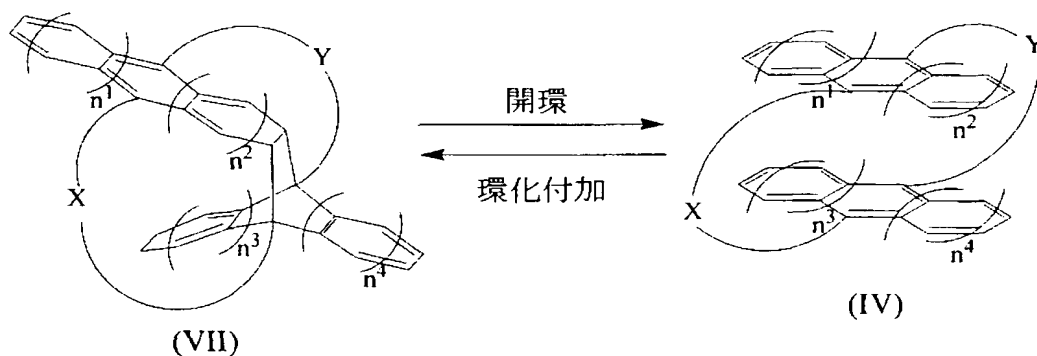
【0027】

【化19】

反応式(5):



反応式(6):



【0028】

(式中、X、Y、 n^1 、 n^2 、 n^3 、 n^4 は前記一般式(I)および一般式(II)と同じであり、ベンゼン核の水素原子は置換されていてもよい。)

【0029】

一般式(V)で表される[4+4]環化体および一般式(VII)で表される[4+2]環化体はいずれも溶剤に可溶であり、光および/または熱的作用により上記反応式(5)、(6)に示される開環反応を生じて、前記第4の化合物を生成する。

第4の化合物は二種類の縮環系芳香族の架橋体であり、その二種類の芳香族部位のうち少なくとも一方はベンゼン核が3つ以上直線状に縮環したアセン系部位であるので、第4の化合物は半導体特性を有する。第4の化合物の持つ二種類の

芳香族部位は互いに同じであってもよい。

【0030】

したがって、前記第4の化合物に光および／または熱を与えて、溶剤に可溶な環化体を生成し、この環化体を溶剤に溶解させた溶液を用いて基材上に液体層を設けた後、該液体層に対して光および／または熱を与えて開環反応させるとともに、溶剤を除去することにより、半導体特性を有するアセン系化合物、すなわち第4の化合物を含む固体層が得られる。

よって、本発明の膜形成方法によれば、半導体特性を有するアセン系化合物を含む膜を液相プロセスで形成することができる。

また、本発明の膜形成方法は、膜形成に不要な化合物を用いずに成膜することができるので、膜に不純物が含まれるのを防止して高純度の有機半導体層を形成することができる。

また、成膜後に留去することが必要な分子を組み込むことなく、環と環の積層構造を形成し得るアセン系分子のみから成る溶解性の分子を経由させてアセン系化合物の固体層を形成することができるので、分子の積層構造の形成が容易となり、これにより半導体特性を飛躍的に向上させることができる。

【0031】

本発明の方法により形成された膜は、前記第4の化合物を含んでおり、これは光および／または熱の作用により分子内環化付加反応を生じて、溶剤に可溶な環化体となるので、膜に対して部分的に光および／または熱を作用させれば、その部分を選択的に溶剤に可溶とすることができる。したがって、このことを利用して膜のパターニングを行うことが可能である。

特に、第4の化合物開環反応によって生成されるアセン系化合物が溶剤に不溶である場合には、形成された膜が溶剤に溶解し難いので、この上に他の膜を、溶剤を用いた液相プロセスで容易に形成することができる。

【0032】

本発明の膜形成方法において、前記一般式(V)で表される[4+4]環化体および前記一般式(VII)で表される[4+2]環化体のいずれも用いることができるが、前記一般式(V)で表される[4+4]環化体を用いた方が、膜の配

向性が良くなるので好ましい。これは環化体の分子構造の違いによるものと考えられる。

【0033】

また、本発明は、前記第4の化合物、および溶剤を含む原料液を提供する。

この原料液は、これに光および／または熱を与えることによって、溶剤中に前記第4の化合物が環化付加した環化体を含む溶液を容易に調製することができる。そして該溶液は、これに光および／または熱を与えると前記第4の化合物を生成することができるので、前記第4の化合物を含む膜を、液相プロセスで形成するのに有用である。

本発明の原料液は、特に、有機半導体材料からなる膜を液相プロセスによって成膜するのに有用であり、溶剤に不溶な有機半導体材料であっても、これを含む膜を液相プロセスで形成することができる。

【0034】

また、本発明は前記第4の化合物が環化付加してなる環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む溶液を提供する。

この溶液は、基材上にスピンコート法やインクジェット法等によって塗布可能である。またこの溶液に溶解されている環化体は、光および／または熱を与えることによって、第4の化合物を生成するので、該第4の化合物を含む膜を、液相プロセスで形成するのに有用である。

本発明の溶液は、特に、有機半導体材料からなる膜を、液相プロセスによって成膜するのに有用である。

【0035】

本発明の溶液において、前記一般式(V)で表される[4+4]環化体および前記一般式(VII)で表される[4+2]環化体のいずれも用いることができるが、前記一般式(V)で表される[4+4]環化体を用いた方が、膜の配向性が良くなるので好ましい。

【0036】

また、本発明は前記第4の化合物が、光および／または熱の作用によって分子内環化付加してなる環化体を提供する。

この環化体は溶剤に可溶であり、光および／または熱の作用により第4の化合物に戻るので、該環化体を經由させることにより、第4の化合物が溶剤に不溶であっても、液相プロセスで成膜することができる。これにより溶剤に対する溶解性が低いアセン系化合物も液相プロセスで成膜することができ、優れた半導体特性を有する有機半導体材料からなる膜を得ることができる。

特に、前記一般式 (V) で表される [4 + 4] 環化体は、配向性が良好な膜を形成するうえで好ましい。

【0037】

本発明は、また、本発明の膜形成方法を用いた有機半導体膜の形成方法を提供する。

前記第4の化合物として、これを構成する二種類の縮環系芳香族部位のうち少なくとも一方が有機半導体特性を有するアセン系部位であるものを用いることにより、有機半導体膜を液相プロセスで形成することができる。かかる有機半導体膜の形成方法は半導体装置の製造において有用である。

本発明はまた、本発明の有機半導体膜の形成方法を用いた半導体装置の製造方法を提供する。

【0038】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

前記一般式 (I) ~ (VII) において、 n^1 , n^2 , n^3 , n^4 はそれぞれ0以上の整数であり、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の少なくとも一方が2以上である。 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ はいずれも3以上であることがより好ましく、 $n^1 + n^2$ と $n^3 + n^4$ の上限値はいずれも6以下が好ましい。

【0039】

前記一般式 (I) ~ (VII) における、前記A群をなす原子または部位について説明する。

ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

アルカン部位としては、炭素数1~18の直鎖状またはその直鎖状分子より分岐を有するアルカンから水素原子を1個以上除いて誘導される置換基が好ましい

。具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

アルケン部位としては、炭素数 2 ～ 18 の直鎖状またはその直鎖状分子より分岐を有するアルケンから水素原子を 1 個以上除いて誘導される置換基が好ましい。具体例としてはエチニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ペンタジエニル基等が挙げられる。

エーテル部位の好ましい例としては、 $(-CRR'-O-CR''R''')$ 等が挙げられる。

アセタール部位の好ましい例としては、 $(-O-CH_2-O-)$ $(-O-CH(R)-O-)$ $(-O-CRR'-O-)$ $(-CH(OR)(OR'))$ 等が挙げられる。

カルボニル部位の好ましい例としては、 $(-CO-)$ 等が挙げられる。

アミノ部位の好ましい例としては、 $(-NH_2)$ $(-NHR)$ $(-NRR')$ 等が挙げられる。

アミド部位の好ましい例としては、 $(-NRCO-)$ 等が挙げられる。

エステル部位の好ましい例としては、 $(-COO-)$ 等が挙げられる。

炭酸エステル部位の好ましい例としては、 $(-OCOO-)$ 等が挙げられる。

イミド部位の好ましい例としては、 $(-CONRCO-)$ 等が挙げられる。

酸無水物部位の好ましい例としては、 $(-COOCO-)$ 等が挙げられる。

【0040】

前記一般式 (I) ～ (VII) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、X、および Y 以外のベンゼン核の水素原子が置換されていてもよい。置換されている場合は、上記 A 群から選択される原子または部位を含む置換基で置換されていることが好ましい。

【0041】

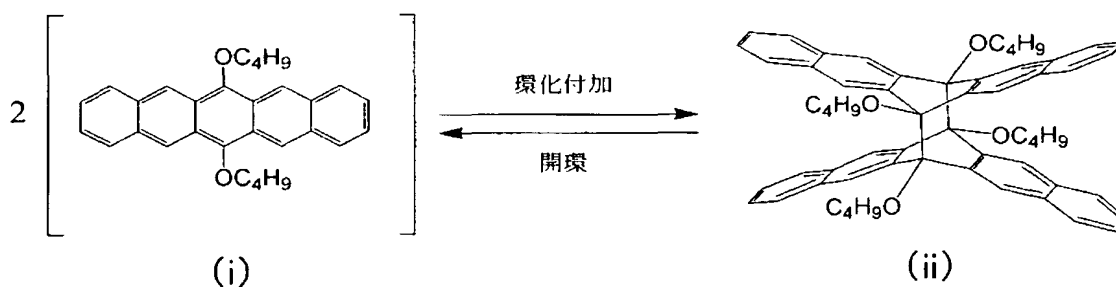
前記一般式 (I)、(II) で表される第 1、第 2 の化合物の具体例としては、下記構造式 (i) で表される化合物 (6, 13-ジブトキシペンタセン) が挙げられる。

下記構造式 (i) で表される 6, 13-ジブトキシペンタセンに光を与えると下記反応式 (7) で表される [4+4] 環化付加反応を生じて、下記構造式 (ii) で表される [4+4] 環化体を生成し、該 [4+4] 環化体に光および／または熱を与えて開環反応させると、6, 13-ジブトキシペンタセンに戻る。下記構造式 (i) で表される 6, 13-ジブトキシペンタセンは、下記反応式 (8) を経て生成することができる。該 6, 13-ジブトキシペンタセンは半導体特性を有し、溶剤に不溶である。

【0042】

【化20】

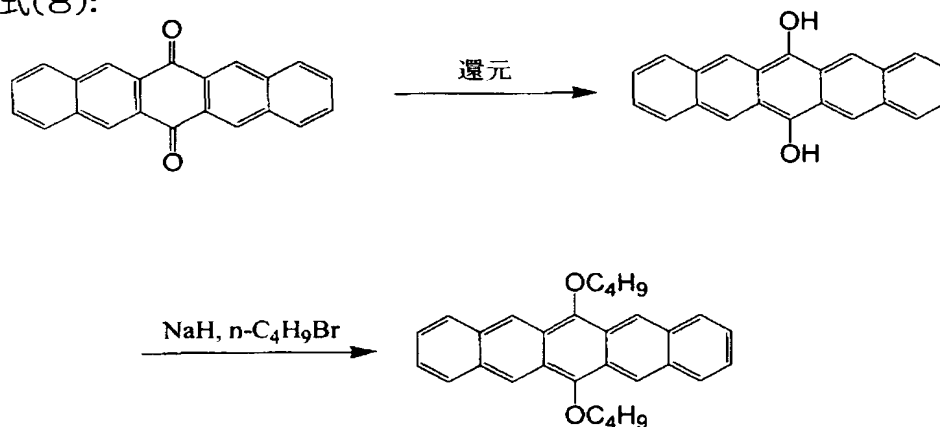
反応式(7):



【0043】

【化21】

反応式(8):



【0044】

前記第1の化合物と前記第2の化合物に光を与えて環化付加させ、前記一般式 (III) で表される [4+4] 環化体を生成する際に与える光の波長は、該第1

の化合物と第2の化合物による光吸収が生じる波長帯域が好ましく、用いる化合物に応じて設定するのが好ましい。

得られた〔4+4〕環化体を開環させて、環化付加前の化合物に戻すには、光を与えることが好ましいが、熱を与えてもよい。また、光と熱の両方を与えても開環反応させることができる。

【0045】

例えば前記構造式(i)で表される6, 13-ジブトキシペンタセンに光を与え環化付加させ、前記構造式(ii)で表される〔4+4〕環化体を生成する時に作用させる光の波長帯域は、6, 13-ジブトキシペンタセンによる光吸収がある帯域(約320~410 nmおよび約500~700 nm)から選択され、例えば366 nmが好適である。また、下記構造式(ii)で表される〔4+4〕環化体の開環反応時に作用させる光の波長帯域は、該〔4+4〕環化体による光吸収がある帯域(約250~320 nm)から選択され、例えば313 nmが好適である。また、開環反応時に熱を与える場合の好ましい温度範囲は100~200℃である。

【0046】

一方、前記一般式(IV)で表される〔4+2〕環化体は、前記第1の化合物と前記第2の化合物に熱を与えることによって得られる。

また得られた〔4+2〕環化体を開環させて、環化付加前の化合物に戻すには、熱を与える。

例えば前記構造式(i)で表される6, 13-ジブトキシペンタセンに熱を与えて〔4+2〕環化体を生成する際の好ましい温度範囲200~300℃であり、該〔4+2〕環化体に熱を与えて開環反応させる際の好ましい温度範囲は100~200℃である。

【0047】

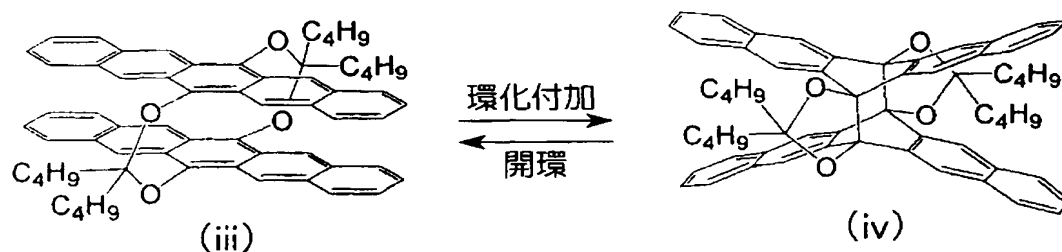
前記一般式(IV)で表される第4の化合物の具体例としては、下記構造式(iii)、(v)、(vii)で表される化合物が挙げられる。該下記構造式(iii)、(v)、(vii)で表される化合物は半導体特性を有し、溶剤に不溶である。これら構造式(iii)、(v)、(vii)で表される化合物に光を与えると、そ

それぞれ下記反応式(9)、(10)、(11)で表される[4+4]環化付加反応を生じて、下記構造式(iv)、(vi)、(viii)で表される[4+4]環化体をそれぞれ生成し、該[4+4]環化体に光および／または熱を与えて開環反応させると、元の化合物に戻る。

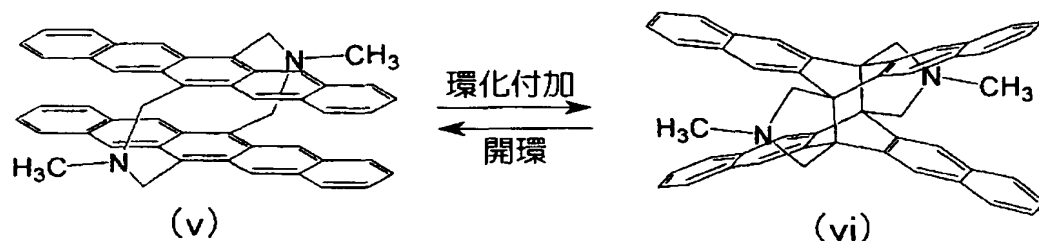
【0048】

【化22】

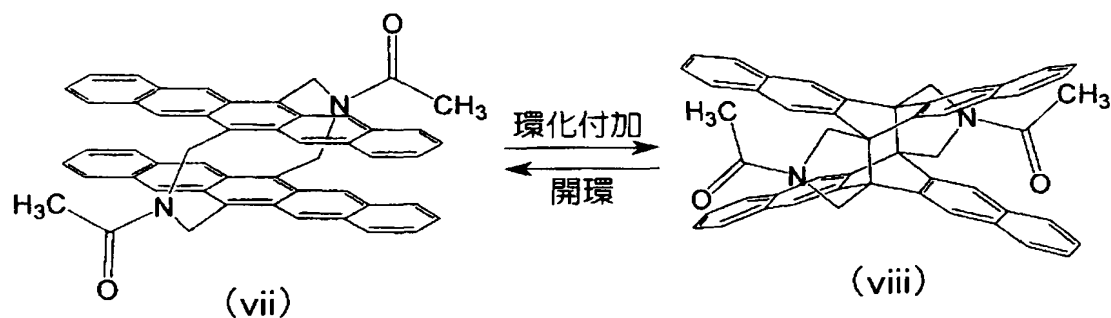
反応式(9):



反応式(10):



反応式(11):



【0049】

第4の化合物に光を与えて環化付加させることによって、一般式(V)で表される[4+4]環化体に変化させる際に与える光の波長は、該第4の化合物による光吸収が生じる波長帯域が好ましく、用いる化合物に応じて設定するのが好ましい。

得られた $[4+4]$ 環化体を開環させて、環化付加前の第4の化合物に戻すには、光を与えることが好ましいが、熱を与えてもよい。また、光と熱の両方を与えても開環反応させることができる。

【0050】

例えば前記構造式 (iii) で表される化合物に光を与えて、前記構造式 (iv) で表される $[4+4]$ 環化体を生成する際に作用させる光の好ましい波長帯域は、前記構造式 (iii) で表される化合物による光吸収がある帯域 (約 $320 \sim 410 \text{ nm}$ および約 $500 \sim 700 \text{ nm}$) から選択され、例えば 366 nm が好適である。また、前記 $[4+4]$ 環化体に光を作用させて開環反応させる際の好ましい波長帯域は、該 $[4+4]$ 環化体による光吸収がある帯域 (約 $250 \sim 320 \text{ nm}$) から選択され、例えば 313 nm が好適である。また、開環反応時に熱を与える場合の好ましい温度範囲は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ である。

【0051】

一方、前記一般式 (VII) で表される $[4+2]$ 環化体は、前記第4の化合物に熱を与えることによって得られる。

また得られた $[4+2]$ 環化体を開環させて、環化付加前の化合物に戻すには、熱を与える。

例えば前記構造式 (iii) で表される化合物に熱を与えて $[4+2]$ 環化体を生成する際の好ましい温度範囲は $200 \sim 300^\circ\text{C}$ であり、該 $[4+2]$ 環化体に熱を与えて開環反応させる際の好ましい温度範囲は $100 \sim 200^\circ\text{C}$ である。

【0052】

次に、本発明の膜形成方法の実施形態について説明する。

まず、前記第1の化合物と第2の化合物を溶剤に分散または溶解させて原料液を調製する。第1の化合物と第2の化合物とが同じであってもよい。

または、前記第4の化合物を溶剤に分散または溶解させて原料液を調製する。第4の化合物を構成する二種類の縮環系芳香族部位が同じであってもよい。

【0053】

溶剤は、第1の化合物と第2の化合物を環化付加させて得られる環化体、または第4の化合物を分子内環化付加させて得られる環化体を溶解し得るものであれ

ばよく、各種の有機溶剤を好ましく用いることができる。好ましい溶剤の例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、エチルラクテート、エチルピルビネート、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、キシレン、トルエン、アセトン、ブチルアセテート、テトラヒドロフラン、エチルアセテート、ニトロベンゼン、アニソール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等を挙げることができる。これらの溶剤は1種でもよく、2種以上を混合して用いることもできる。

【0054】

次いで、この原料液に対して光の照射および／または加熱を行って環化付加反応を生じさせ、環化体を生成する。このとき、光を照射すると〔4+4〕環化体が生成され、加熱すると〔4+2〕環化体が形成され、光照射および加熱の両方を行うと〔4+4〕環化体と〔4+2〕環化体の混合物が生成される。

これにより、溶剤中に、第1の化合物と第2の化合物との環化付加反応物である環化体が溶解された溶液、または第4の化合物の分子内環化付加反応物である環化体が溶解された溶液が得られる。

【0055】

続いて、得られた溶液を基材上に塗布して液体層を形成する。

基材の材質および形状は特に限定されない。基板上に他の層や膜パターンが形成されたものを基材として用いることもできる。基材の具体例としては各種プラスチック、SiO₂（ガラス）、Au、Al、Si、Ta、Ni等が挙げられる。

溶液を塗布する方法としては、特に限定されず、周知の液体塗布方法を用いることができる。例えば、スピンコート法やインクジェット法を用いることができ、特にインクジェット法は、塗布位置、塗布面積、塗布量をドット単位で制御できるので、必要な部位に必要な厚さの膜を形成するのに好ましい。また、特にスピンコート法は、広い面積に対して均一な膜を形成するのに好ましい。

【0056】

次いで、形成した液体層に対して、光の照射および／または加熱を行って、液体層に含まれる環化体に開環反応を生じさせ、溶剤を除去する。これにより液体層が固体化されて固体層（膜）が得られる。

このときの、光照射の条件および加熱の条件は、これらの操作によって該液体層に含まれる環化体に開環反応が生じ、原料液に含まれていた第1の化合物および第2の化合物、または第4の化合物が生成するように設定される。

液体層に含まれる環化体が〔4+4〕環化体である場合、該環化体を開環させるために、光を照射してもよく、加熱してもよく、または光照射と加熱の両方を行ってもよい。一方、液体層に含まれる環化体が〔4+2〕環化体である場合、該環化体を開環させるためには、少なくとも加熱を行う必要がある。

【0057】

原料液に含まれていた第1の化合物と第2の化合物の両方が溶剤に不溶な化合物である場合、または第4の化合物が溶剤に不溶である場合は、環化体を開環反応させることにより第1の化合物と第2の化合物からなる固体、または第4の化合物からなる固体が容易に析出するので、光照射だけで開環反応させてもよい。析出後、必要に応じて溶剤を除去することによって固体層を得ることができる。

一方、原料液に含まれていた第1の化合物と第2の化合物の少なくとも一方が溶剤に可溶性な化合物である場合、または第4の化合物が溶剤に不溶である場合は、光照射だけでは、開環反応によって生成された化合物のうち析出しないものがあるので、加熱を行って溶剤を留去しつつ、光照射および／または加熱によって開環反応させることが好ましい。

【0058】**【実施例】**

以下、具体的な実施例を示して本発明の効果を明らかにする。

（実施例1）

まず、溶剤としてトルエンを用い、これに第1の化合物及び第2の化合物として、前記構造式（i）で表される6, 13-ジブトキシペンタセンを分散させて原料液を調製した。6, 13-ジブトキシペンタセンは溶剤に不溶であった。溶

剤中における 6, 13-ジブトキシペンタセンの濃度は 1 質量%とした。

次いで、この原料液を攪拌しつつ、366 nmの光を照射したところ、生成物が溶剤に完全に溶解した。

ここで、得られた溶液中に溶解している化合物を NMR、MS、および IR を用いて同定した結果、この化合物が前記構造式 (ii) で表される環化体であることが確認できた。

【0059】

次に、前記光照射後に得られた溶液を、インクジェット装置を用いてガラス基材上に塗布し、液体層を形成した。

続いて、形成した液体層に対して、313 nmの光を照射したところ、液体層中に固体が析出した。

ここで、析出した固体を、MS および吸収スペクトルを用いて同定した結果、前記構造式 (i) で表される 6, 13-ジブトキシペンタセンであることが確認された。

この後、100℃、2時間の条件で液体層に対して加熱を行って溶剤を除去した。これにより液体層が固体化され、基材上に膜が形成された。

【0060】

(実施例 2)

まず、溶剤としてトルエンを用い、これに第 4 の化合物として、前記構造式 (iii) で表される化合物を分散させて原料液を調製した。この化合物は溶剤に不溶であった。溶剤中における該第 4 の化合物の濃度は 1 質量%とした。

次いで、この原料液を攪拌しつつ、366 nmの光を照射したところ、生成物が溶剤に完全に溶解した。

ここで、得られた溶液中に溶解している化合物を NMR、MS、および IR を用いて同定した結果、この化合物が前記構造式 (iv) で表される環化体であることが確認できた。

【0061】

次に、前記光照射後に得られた溶液を、インクジェット装置を用いてガラス基材上に塗布し、液体層を形成した。

続いて、形成した液体層に対して、313 nmの光を照射したところ、液体層中に固体が析出した。

ここで、析出した固体を、MSおよび吸収スペクトルを用いて同定した結果、前記構造式 (iii) で表される化合物であることが確認された。

この後、100℃、2時間の条件で液体層に対して加熱を行って溶剤を除去した。これにより液体層が固体化され、基材上に膜が形成された。

【0062】

このように、本実施例によれば、溶剤に不溶なアセン系化合物からなる膜を、インクジェット法を用いた液相プロセスによって形成することができた。本実施例で用いたアセン系化合物は半導体特性を有するものであり、本実施例は有機半導体膜の形成に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アセン系化合物を含有する膜を液相プロセスで形成できるようにした膜形成方法を提供する。

【解決手段】 アセン系化合物に、光および／または熱を与えて環化付加反応させることによって、溶剤に可溶な環化体を生成する工程と、前記環化体と、該環化体を溶解し得る溶剤を含む液体層を基材上に設ける工程と、該液体層に対して光および／または熱を与えてアセン系化合物からなる固体を生成する工程を有することを特徴とする膜形成方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 8 6 1 4
受付番号	5 0 2 0 1 3 7 8 9 3 3
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1 4 0 9
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】

000002369

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】

セイコーエプソン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100089037

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

渡邊 隆

【代理人】

【識別番号】

100064908

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】

100110364

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビ
ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

実広 信哉

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 8 6 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
氏 名	セイコーエプソン株式会社